

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 41 16 404 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 16 404.0
㉑ Anmeldetag: 18. 5. 91
㉒ Offenlegungstag: 19. 11. 92

⑤ Int. Cl.⁵:
C 08 L 3/02
C 08 L 23/02
C 08 L 23/08
C 08 L 3/06
C 08 K 5/00
C 08 J 3/20
C 08 J 3/18
C 08 J 5/18
C 08 J 9/04

DE 41 16 404 A 1

AI
#5

// (C08L 23/02,23:06,23:12) (C08L 23/08,33:08,35:00) (C08K 5/00,5:05,5:09,5:17,5:21) C08J 9/08 (C08F 210/02,220:10,222:06) C08F 8/14,B32B 27/28

㉓ Anmelder:
Tomka, Ivan, Dr., Bürglen/Bourguillon, CH

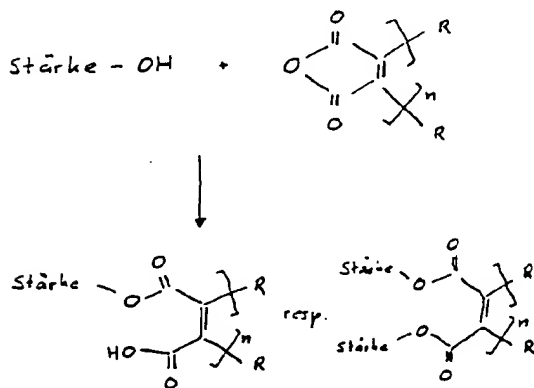
㉔ Vertreter:
Ruff, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Beier, J., Dipl.-Ing.;
Schöndorf, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 7000
Stuttgart

㉕ Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Polymermischung für die Herstellung von Folien

㉗ Für die Herstellung einer Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem Polyolefin, werden bis zu 70 Gew.-% thermoplastisch verarbeitbare Stärke zusammen mit 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% Polyolefin und 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% von Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer gemischt. Bei diesem Mischvorgang erfolgt eine Veresterungsreaktion der Maleinsäureanhydrid-Gruppen im Copolymeren mit freien Hydroxyl-Gruppen in der Stärke gemäß dem nachfolgenden allgemeinen Reaktionsablauf:



DE 41 16 404 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem Polyolefin, ein Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung, eine Folie mit mindestens einer Schicht, bestehend im wesentlichen aus einer Polymermischung, mit einer Anwendung des Verfahrens zur Herstellung einer Ein- oder Mehrschichtfolie sowie eine Anwendung des Verfahrens zur Herstellung einer schaumartigen Folie.

Polymermischungen mit Stärke sind bekannt, wobei die Stärke oder auch andere Biopolymere vorzugsweise aufgrund der biologischen Abbaubarkeit, aufgrund ihres günstigen Preises und aufgrund der Unabhängigkeit von Erdölprodukten verwendet werden.

In diversen Patentschriften wird die Verwendung von Biopolymeren als technischer Kunststoff beschrieben. In der EP-01 18 240, EP-2 82 451, EP-2 98 920, EP-3 04 401, EP-3 26 514, GB-22 14 919 und der EP-3 27 505 wird beschrieben, wie native Stärke, Gelatine oder andere Biopolymere modifiziert resp. destrukturiert werden, um als technische Polymere verwendet werden zu können. Dabei geschieht dies durch Extrusion oder Kneten der Stärke oder des Biopolymeren unter Zuhilfenahme des im Biopolymeren oder der Stärke aufgenommenen Wassers oder durch Zusetzen weiteren Wassers, wobei aber eben der vorhandene, relativ große Wassergehalt beispielsweise bei der Extrusion des so destrukturierten Biopolymeres äußerst unerwünscht ist.

Demgegenüber wird in der PCT-WO90-05 161 vorgeschlagen, native Stärke wasserfrei und unter Verwendung von Zuschlagstoffen resp. Weichmachern, wie beispielsweise Glycerin, in ein technisch brauchbares Polymer, d. h. in sogenannte thermoplastisch verarbeitbare Stärke umzuwandeln. Wohl ist die Verarbeitbarkeit und die Wasserresistenz dieses Stärkopolymers wesentlich besser als die gemäß den oben beschriebenen Herstellungsverfahren erzeugten Stärkopolymere, jedoch sind die mechanischen Eigenschaften und insbesondere die Wasserresistenz nach wie vor für viele technische Anwendungen, wie insbesondere zur Herstellung von Folien, ungenügend.

Aus diesem Grunde wird in einer Vielzahl von Patentschriften, wie in der EP-04 02 826, EP-04 04 723, EP-4 04 727, EP-4 04 728 und EP-4 07 350, vorgeschlagen, Stärke mit thermoplastischen Kunststoffen, wie Polyolefinen, Polyalkoholen, ABS-Copolymeren, Ethylenacrylsäure-Copolymeren, Copolymeren von Vinylpyrrolidinen, Copolymeren mit Aminogruppen etc., zu mischen resp. sogenannte Polymerblends herzustellen. Dabei ergibt sich allerdings das Problem, daß die Verträglichkeit zwischen Stärke und den weiteren Polymeren ungenügend ist resp. die Phasendurchmischung der einzelnen Polymere schlecht ist.

Dies zeigt sich beispielsweise bei der Herstellung von Folien aus diesen Materialien, wo der in dieser Mischung vorhandene Nichtstärkeanteil an Polymer für sich allein als Folie hergestellt, d. h. mit entsprechend wesentlich dünnerer Wandstärke ausgebildet, bessere Reißfestigkeit aufweist als die entsprechend aus der gesamten Polymermischung hergestellten dickeren Folie.

Gemäß den Patentschriften EP-4 00 531 und EP-4 00 532 wird vorgeschlagen, die Stärke analog der WO90-05 161 mittels eines hochsiedenden Weichmachers, wie Glycerin, Harnstoff oder Sorbitol, zu behandeln, um thermoplastisch verarbeitbare Stärke zu erhalten, um diese anschließend mit Ethylen-acrylsäure und/oder Polyvinylalkohol-Copolymeren zu mischen. Aus diesen Stärke-Polymermischungen hergestellte Folien weisen wohl eine bessere Reißfestigkeit auf, sind aber nach wie vor zu feuchtigkeitsempfindlich.

Dasselbe trifft auf Stärke-Polymermischungen zu, welche gemäß der WO90-14 388 hergestellt werden, wobei hier zu Glycerinstärke Polyethylen und Ethylen-acrylsäure-Copolymere zugemischt werden.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke, insbesondere geeignet für die Herstellung von Folien, vorzuschlagen, welche in Formkörpern und Extrudaten, wie beispielsweise Folien, gute mechanische Eigenschaften ergibt, sowie feuchtigkeitsunempfindlich ist.

Erfindungsgemäß wird dies mittels einer Polymermischung nach Anspruch 1 resp. durch eine Polymermischung, hergestellt gemäß dem Verfahren nach Anspruch 4, gelöst.

Vorgeschlagen wird eine Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und Polyolefin, die erhalten wird durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke mit mindestens einem Polyolefin und mindestens einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und/oder einer Vinyl-Verbindung, welche Anhydrid-Funktion als Substituenten trägt. Für die Definition und die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke wird insbesondere auf die WO-05 161 hingewiesen, deren Inhalt hiermit Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist.

Die Wirkung des Copolymeren resp. der Vinyl-Verbindung in der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polymermischung liegt darin, daß es als Phasenvermittler zwischen der Stärkephase und der Polyolefinphase wirkt. Das Copolymere umfaßt sowohl hydrophobe wie auch hydrophile Teile und durchdringt somit die Phasengrenze zwischen der Stärke und dem Polyolefin.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagene Polymermischung wird erhalten durch Mischen von im wesentlichen bis zu 70 Gew.-% thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, beinhaltend mindestens einen Weichmacher, mit 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% Polyolefin und 1 Gew.-% bis 35 Gew.-% von Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer.

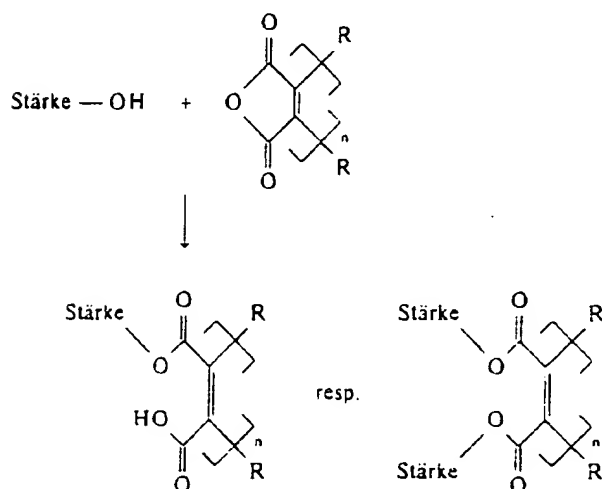
Um insbesondere einerseits gute mechanische Werte, wie Festigkeit, in Formkörpern und Extrudaten, wie Folien, zu erhalten, wie andererseits hohe Feuchtigkeitsunempfindlichkeit zu erreichen, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, 45 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 50 Gew.-% bis 65 Gew.-% an thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, beinhaltend mindestens einen Weichmacher aus der Liste von Glycerin, Harnstoff, einem Aminoalkohol, Sorbitol und/oder Bernsteinsäureanhydrid, mit 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 35 Gew.-% Polyethylen oder Polypropylen, und 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer zu mischen. Sowohl Feuchtig-

keitsunempfindlichkeit wie auch hohe Festigkeit werden durch die Anteile an Polyolefin wie auch des Copolymeren beeinflusst, wobei andererseits ein zu hoher Anteil dieser beiden Komponenten in der Mischung insbesondere aus Preisgründen nicht erwünscht ist.

In Folien führt ein zu hoher Anteil dieser Komponenten zudem dazu, daß die Gaspermeabilität ansteigt, währenddem bei hohem Stärkeanteil beispielsweise die Sauerstoffdurchlässigkeit durch derartige Folien gering ist.

Für die Herstellung der vorab erwähnten erfindungsgemäßen Polymermischungen wird vorgeschlagen, daß native Stärke und/oder ein Derivat davon mit 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% von mindestens einem Weichmacher, wie Glycerin, Harnstoff, einem Aminoalkohol, Sorbitol und/oder Bernsteinsäureanhydrid, im wesentlichen wasserfrei zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke gemischt wird, worauf diese so hergestellte Stärke in der Schmelze in einem Temperaturbereich von 165°C bis 210°C mit einem Polyolefin, wie vorzugsweise Polyethylen und/oder Polypropylen, und einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren resp. einer Vinyl-Verbindung, welche Anhydrid-Funktion als Substituenten trägt, gemischt wird.

Bei diesem Mischvorgang werden Maleinsäureanhydrid-Gruppen resp. allgemein die Anhydrid-Funktion im Copolymeren durch freie Hydroxylgruppen in der Stärke gemäß nachfolgendem, allgemeinem Reaktionsablauf verestert:



Das Polyolefin, wie z. B. das Polyethylen oder das Polypropylen, bildet eine Art Matrix, in welcher die Stärke eingeschlossen wird. Um aber eine starke Bindung zwischen Polyethylen resp. Polypropylen und der Stärke resp. den beiden Phasen zu erzeugen, dient, wie vorab erwähnt, das Copolymere resp. die Vinyl-Verbindung, so daß entsprechend bei aus der Polymermischung hergestellten Formkörpern resp. Folien gute mechanische Werte, wie Festigkeit, erzielt werden.

Diese Bindung an der Phasengrenze wird, wie erwähnt, unter Zuhilfenahme des Copolymeren erreicht, wobei hierzu insbesondere die vorab erwähnte Veresterungsreaktion verantwortlich ist. Im Infrarotspektrum kann nachgewiesen werden, daß die erwähnte Reaktion beim Mischen zwischen der Stärke und dem Copolymeren abläuft. Auf diesen Nachweis im Infrarotspektrum wird später eingegangen.

Bevorzugte Ausführungsvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie insbesondere auch die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke und des Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, sind gemäß dem Wortlaut nach einem der Ansprüche 5 bis 8 charakterisiert.

Dabei ist noch einmal darauf hinzuweisen, daß insbesondere für die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke auf die WO90-0 161 verwiesen wird, deren Inhalt Teil der vorliegenden Erfindung ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymermischungen eignen sich insbesondere für die Herstellung von Ein- oder Mehrschichtfolien. Dabei kann die Herstellung der Folie direkt anschließend an die Herstellung der Polymermischung erfolgen, indem die Polymermischungsmasse mittels einer Breitschlitzdüse oder einem Blaskopf extrudiert wird. Es ist aber auch möglich, zunächst die Polymermischung zu granulieren und das Granulat später zu einer Folie zu verarbeiten.

Insbesondere ist es auch möglich, die erfindungsgemäße Polymermischung zusammen mit anderen Polymeren zu Mehrschichtfolien zu koextrudieren, wobei beispielsweise eine derartige Dreischichtfolie je als äußere Schicht eine Schicht, hergestellt aus der erfindungsgemäßen Polymermischung, beinhalten kann, währenddem die mittige Schicht aus im wesentlichen thermoplastisch verarbeitbarer Stärke hergestellt wird.

Auch ist es möglich, die erfindungsgemäße Polymermischung vor deren Extrusion zu einer Folie mit einem Treibmittel, wie beispielsweise Natriumkarbonat oder einer organischen Säure, zu versetzen, wobei es sich bei der organischen Säure beispielsweise um Zitronensäure handeln kann.

Selbstverständlich ist es auch möglich, aus den erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polymermischungen Formkörper oder Extrudate, wie Schläuche, herzustellen, die Zusammensetzung der Polymermischung richtet sich dabei innerhalb der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Grenzen nach dem Anforderungsprofil des herzustellenden Produktes.

Die Erfindung wird nun beispielsweise anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele und unter Bezug auf die beigefügten Figuren näher erläutert.

Dabei zeigen:

Fig. 1 Infrarotspektren der Polymermischung am Anfang und am Schluß des Mischvorganges.

Fig. 2 ein Wärmeflußdiagramm von nativer Stärke mit Glycerin,

Fig. 3 das Wärmeflußdiagramm von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke,

Fig. 4 das Wärmeflußdiagramm bei Verwendung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, gemischt mit einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, und

Fig. 5 das Wärmeflußdiagramm bei Verwendung von nativer Stärke und Glycerin, gemischt mit einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren.

1. Herstellung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke

Ausgegangen wird von getrockneter, nativer Stärke, wobei deren Wassergehalt vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% beträgt. Die native Stärke wird mit einem geeigneten Weichmacher, wie beispielsweise mit Glycerin, aufgeschlossen, wobei vorzugsweise zwischen 25 Gew.-% und 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, an Glycerin zugemischt wird. Die Stärke/Glycerinmischung wird anschließend in einem Extruder in einem Temperaturbereich von 160°C bis 190°C, vorzugsweise bei hoher Scherung, stark durchmischt, wobei dieses Durchmischen selbstverständlich auch in einem Knetzer erfolgen kann.

Als Weichmacher eignen sich selbstverständlich auch andere Materialien, wie Harnstoff, Sorbitol, Bernsteinsäureanhydrid, Aminoalkohole usw., wobei an dieser Stelle erneut auf die WO90-05 161 hinzuweisen wäre, in welcher eine Reihe weiterer geeigneter Weichmacher resp. Zuschlagstoffe definiert sind.

Die Weiterverarbeitung der so hergestellten thermoplastisch verarbeitbaren Stärke kann direkt in demselben Extruder erfolgen, oder aber die Stärke kann zunächst granuliert werden.

2. Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer

Auf die Herstellung dieser Copolymere soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, handelt es sich doch dabei um gängige Handelsprodukte, und zudem ist dies nicht Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Bei den für diese Erfindung geeigneten Copolymeren handelt es sich um solche, welche vorzugsweise die nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

Gewichtsanteile

| | |
|---------------------------------------------|--------------|
| Ethylen | 80—95 Gew.-% |
| Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester | 5—15 Gew.-% |
| Maleinsäureanhydrid | 0,2—1 Gew.-% |

Im nachfolgenden Beispiel einer erfindungsgemäß hergestellten Polymermischung wurde ein Copolymeres mit den folgenden Gewichtsanteilen verwendet:

| | |
|-----------------------|-------------|
| Ethylen | 88,0 Gew.-% |
| Acrylsäuremethylester | 9,0 Gew.-% |
| Acrylsäureethylester | 2,5 Gew.-% |
| Maleinsäureanhydrid | 0,5 Gew.-% |

3. Herstellung der Stärke-ethylen-Copolymer-Mischung

Nach der Herstellung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke gemäß Punkt 1) wurden in demselben Extruder am Anfang einer zweiten Mischzone bei einer am Extruder eingestellten Temperatur von 170°C eine homogene Mischung von Polyethylen und dem Copolymeren gemäß Punkt 2) der Stärkeschmelze zugegeben. Die Masse-temperatur der Schmelze betrug an dieser Stelle ca. 190°C bis 200°C. Die Stärke, Polyethylen, Copolymermischung wurde anschließend in dieser zweiten Mischzone unter starker Scherung gemischt, wobei diese durch Knetblöcke und Rückstaulemente erzeugt wurde. Vorzugsweise wird für das Mischen ein Co-Knetzer oder ein Zweiwellenextruder verwendet. Die insgesamt eingebrachte totale mechanische Energie betrug in etwa 0,4 kWh/kg.

Die Mengen zugesetzten Polyethylens und des Copolymeren sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt, wobei die Abkürzung TPS = thermoplastisch verarbeitbare Stärke, die Abkürzung P für Anteil Copolymer und K für Anteil Polyethylen steht.

Als Polyethylen wurde im übrigen ein high densitiv Polyethylen der Firma BASF verwendet. Ebenfalls in der Tabelle angeführt ist der Weichmachergehalt resp. der Gehalt an Glycerin in der verwendeten thermoplastisch verarbeitbaren Stärke.

Mit den erfindungsgemäß hergestellten Polymermischungen, welche in der nachfolgenden Tabelle angeführt sind, wurden Folien hergestellt, die auf Zugbeanspruchung und Dehnung überprüft wurden. Die entsprechend ermittelten Meßwerte sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angeführt.

Erfindungsgemäß hergestellte Stärke-Polyethylen-Copolymer-Mischungen

| Wassergehalt | Weichmacher (Gew.-%) | TPS/P/K | Zugfestigkeit (MPa) | Festigkeit bei Fließgrenze | Dehnung (%) | |
|--------------|-------------------------|--------------|------------------------|-------------------------------|----------------|----|
| 2,8 | 18,6 | 50 : 20 : 30 | 18,2 | — | 95,0 | |
| 0,5 | 25,7 | 50 : 10 : 40 | 15,9 | — | 43,0 | |
| 0,5 | 25,7 | 50 : 25 : 25 | 12,2 | — | 168,0 | |
| 0,5 | 25,7 | 65 : 21 : 14 | 12,0 | — | 75,0 | 10 |
| 0,5 | 25,7 | 50 : 15 : 35 | 16,6 | — | 59,0 | |
| 0,5 | 25,7 | 55 : 32 : 13 | 16,2 | — | 53,0 | |
| 0,8 | 19,1 | 55 : 13 : 32 | 17,5 | — | 30,0 | |
| 0,8 | 17,3 | 50 : 15 : 35 | 16,7 | — | 26,5 | |
| 0,8 | 17,3 | 60 : 12 : 28 | 15,7 | — | 14,0 | 15 |
| 0,5 | 12,0 | 50 : 15 : 35 | 20,5 | 21,0 (Längsrichtung) | 290 | |
| 0,5 | 12,0 | 50 : 15 : 35 | 20,5 | 21,0 (Querrichtung) | 290 | |

In bezug auf die Zugfestigkeit zeigt sich, daß das gewählte Mischverhältnis zwischen den einzelnen Komponenten nur einen relativ schwachen Einfluß ausübt. Demgegenüber aber zeigt es sich, daß bei der Dehnung die Anteile Polyethylen und Copolymeres einen großen Einfluß ausüben, indem sowohl ein relativ kleiner Anteil an Polyethylen oder aber ein kleiner Anteil Copolymeres zu einer relativ schwachen Dehnung in der Folie führen.

4. Veresterungsreaktion

Beim Durchführen des Mischvorganges zwischen der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke, dem Polyethylen und dem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren im Extruder erfolgt eine Veresterungsreaktion der Maleinsäureanhydrid-Gruppen im Copolymeren mit Hydroxyl-Gruppen der Stärke. Eine derartige Veresterungsreaktion ist im übrigen auch möglich zwischen Maleinsäureanhydrid-Gruppen mit dem Glycerin, das der Stärke als Weichmacher zugesetzt worden ist; diese Reaktion ist jedoch relativ unwesentlich.

Für den Nachweis dieser Reaktion wurden von der Polymermischung am Anfang und am Schluß der Mischstrecke im Extruder Proben entnommen und entsprechende Infrarotspektren erstellt, welche in Fig. 1 dargestellt sind. Dabei zeigt sich in Fig. 1, daß infrarotaktive Molekülschwingungen von Anhydrid-Gruppen an der Stelle 1780 cm^{-1} auftreten. Demgegenüber sind infrarotaktive Molekülschwingungen von Ester-Gruppen bei 1740 cm^{-1} sichtbar.

Kurve 1 zeigt das Infrarotspektrum am Anfang des Mischvorganges und Kurve 2 das Infrarotspektrum nach dem Ende des Mischvorganges.

Es hat sich im übrigen aus Infrarotspektren von Proben entlang der Mischstrecke ergeben, daß die Intensität der "Peaks" der Anhydrid-Gruppen mit fortschreitender Mischdauer abnimmt, währenddem die Intensität der Esterschwingungen zunimmt.

Die Fig. 2 und 3 zeigen Wärme flußdiagramme von nativer Stärke und Glycerin resp. von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke.

In den Fig. 4 und 5 wurde die Veresterungsreaktion in einem Wärme flußkalorimeter erfaßt, wobei die Heizrate $10^\circ/\text{min}$ betrug. Dabei zeigt sich der Ablauf einer exothermen Reaktion in einem Bereich von 165°C bis 207°C , wobei ein maximaler Peak bei 190°C sichtbar ist. Dabei wird in Fig. 4 von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke ausgegangen unter Zugabe eines Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und in Fig. 5 von nativer Stärke und Glycerin.

Die vorab erfindungsgemäß definierten Polymermischungen, bestehend aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, einem Polyolefin, wie beispielsweise das erwähnte Polyethylen, sowie dem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren eignen sich für die Herstellung irgendeines Formkörpers oder eines Extrudates. Speziell geeignet sind die erfindungsgemäß definierten Polymermischungen für die Herstellung von Folien, wobei dies eine Einschichtfolie sein kann, wie aber auch eine Mehrschichtfolie, wobei für deren Herstellung die erfindungsgemäß definierte Polymermischung zusammen mit thermoplastisch verarbeitbarer Stärke koextrudiert werden kann.

Im weiteren ist zu erwähnen, daß anstelle des Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren x-beliebige Vinyl-Verbindungen verwendet werden können, welche Anhydrid-Funktion als Substituenten tragen.

Patentansprüche

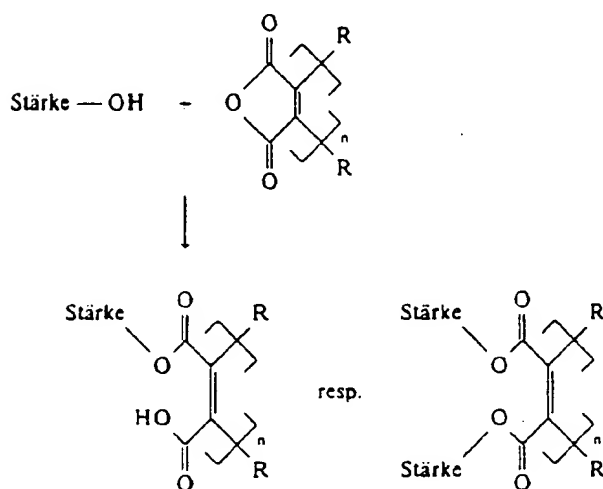
1. Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem Polyolefin, erhalten durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke mit mindestens einem Polyolefin und mindestens einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, so daß die Mischung im wesentlichen mindestens aus den zugeführten Komponenten sowie dem Veresterungsprodukt Stärke-Maleinsäureester-Maleinsäureanhydrid-Ethylen-Acrylat-Copolymeren besteht.

2. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 1, erhalten durch Mischen von im wesentlichen bis zu 70 Gew.-% thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, beinhaltend

mindestens einen Weichmacher, mit 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% Polyolefin und 1 Gew.-% bis 35 Gew.-% von Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, so daß die Mischung im wesentlichen mindestens aus den zugeführten Komponenten sowie dem Veresterungsprodukt aus Stärke und dem Copolymeren besteht.

3. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, erhalten durch Mischen von 45 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 50 Gew.-% bis 65 Gew.-% thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, beinhaltend mindestens einen Weichmacher aus der Liste von Glycerin, Harnstoff, einem Aminoalkohol, Sorbitol, und/oder Bernsteinsäureanhydrid; 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 35 Gew.-% Polyethylen oder Polypropylen und 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer.

4. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem Polyolefin, vorzugsweise nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß native Stärke und oder ein Derivat davon mit 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% von mindestens einem Weichmacher, wie Glycerin, Harnstoff, einem Aminoalkohol, Sorbitol und/oder Bernsteinsäureanhydrid, im wesentlichen wasserfrei zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke gemischt wird, worauf diese in der Schmelze in einem Temperaturbereich von 165°C bis 210°C mit einem Polyolefin, wie vorzugsweise Polyethylen und/oder Polypropylen, und einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemischt wird, wobei Maleinsäureanhydrid-Gruppen im Copolymeren durch freie Hydroxylgruppen in der Stärke gemäß der nachfolgenden allgemeinen Reaktion verestert werden:



5. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 70 Gew.-% thermoplastisch verarbeitbarer Stärke in einem Extruder oder Knetter mit 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% Polyethylen und/oder Polypropylen und 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% von Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer gemischt werden, wobei beim Mischvorgang die totale eingebrachte mechanische Energie etwa 0,4 kWh/kg beträgt und vorzugsweise eine gute Durchmischung mittels des Anordnens von Knetblöcken und entsprechenden Rückstaulementen im Extruder oder dem Knetter erreicht wird.

6. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß native Stärke und/oder ein Derivat davon mit einem Wassergehalt von weniger als 1% mit dem Weichmacher in einem Temperaturbereich von 160°C bis 190°C in einem Extruder oder Knetter unter vorzugsweise starker Scherung homogenisiert wird, woraufhin einem weiteren Extrusionsschritt oder im selben Extruder in einer anschließenden Zone das Mischen mit Polyethylen und/oder Polypropylen und dem Copolymeren erfolgt.

7. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die native Stärke und/oder ein Derivat davon mit dem Weichmacher bei im wesentlichen Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur vorgemischt wird, worauf die Stärke quillt und ein quasi trockenes Granulat bildet, das anschließend für die Weiterverarbeitung und das Mischen mit Polyethylen und/oder Polypropylen sowie dem Copolymeren verwendet wird.

8. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer verwendet wird, welches durch Verarbeiten von 80 Gew.-% bis 95 Gew.-% Ethylen, 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Acrylsäure-methyl-ester und/oder Acrylsäure-ethyl-ester sowie 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Maleinsäureanhydrid erhalten wird.

9. Folie mit mindestens einer Schicht, bestehend im wesentlichen aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

10. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Herstellung von einer Ein- oder

Mehrschichtfolie, umfassend mindestens eine Schicht mit einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8 hergestellte Polymermischung mittels beispielsweise Breitschlitzextrusion oder Blasextrusion resp. Koextrusion zu einer Folie verarbeitet wird.

11. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mit im wesentlichen reiner thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, umfassend einen Weichmacher, zu einer Zwei- oder Mehrschichtfolie koextrudiert wird. 5

12. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Herstellung einer schaumartigen Folie mit einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymermischung vor deren Extrusion ein Treibmittel, wie Natriumkarbonat oder eine organische Säure, wie beispielsweise Zitronensäure, zugegeben wird. 10

13. Formkörper oder Extrudat, im wesentlichen bestehend aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

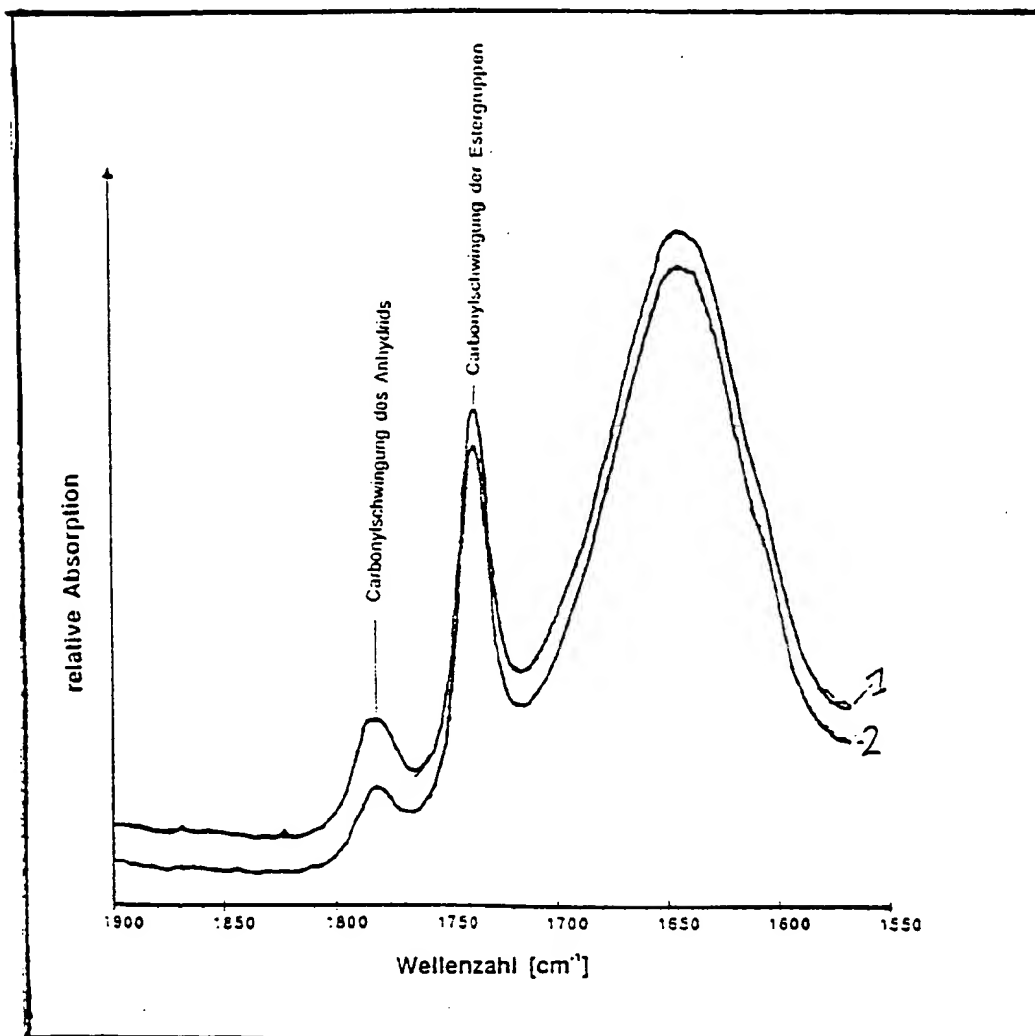
55

60

65

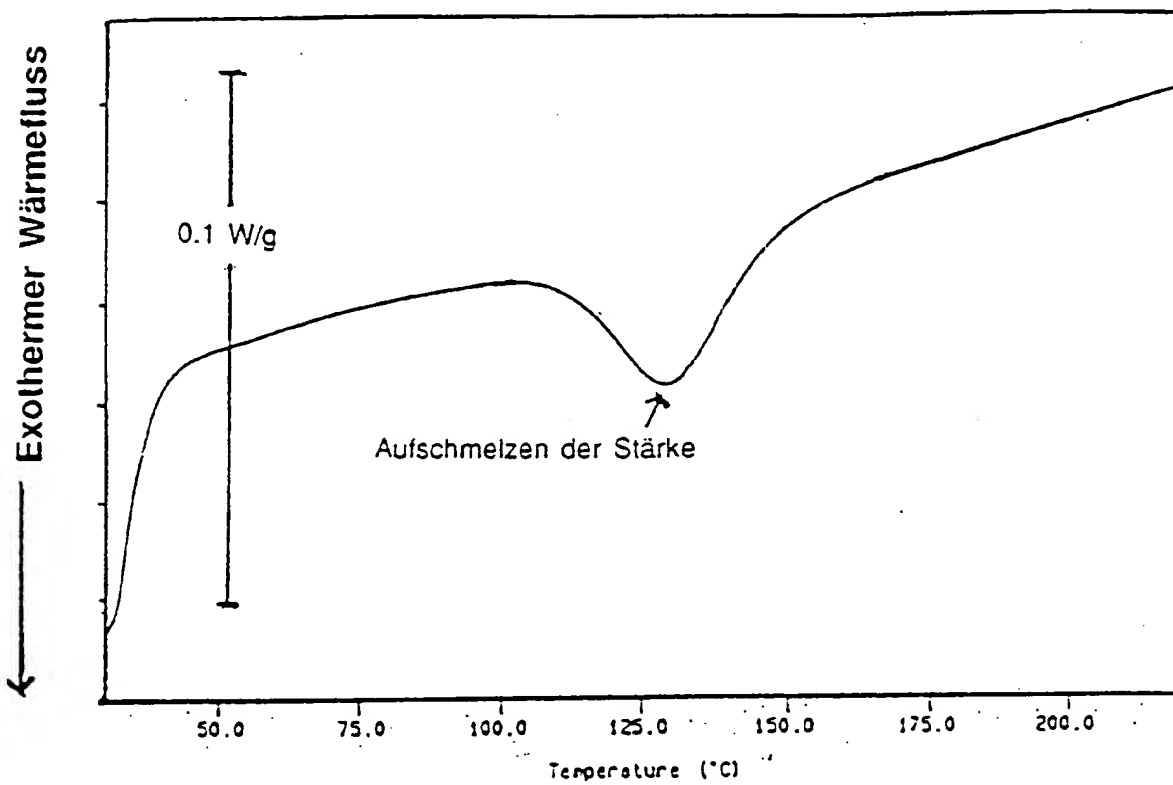
Figur 1

Infrarot Spektren der Carbonylschwingungen einer Mischung eines Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid Copolymeren und thermoplastischer Stärke.
Spektrum 1 zu Beginn des Mischvorgangs, Spektrum 2 nach Ende des Mischvorgangs.
Heizrate 10°C/min.



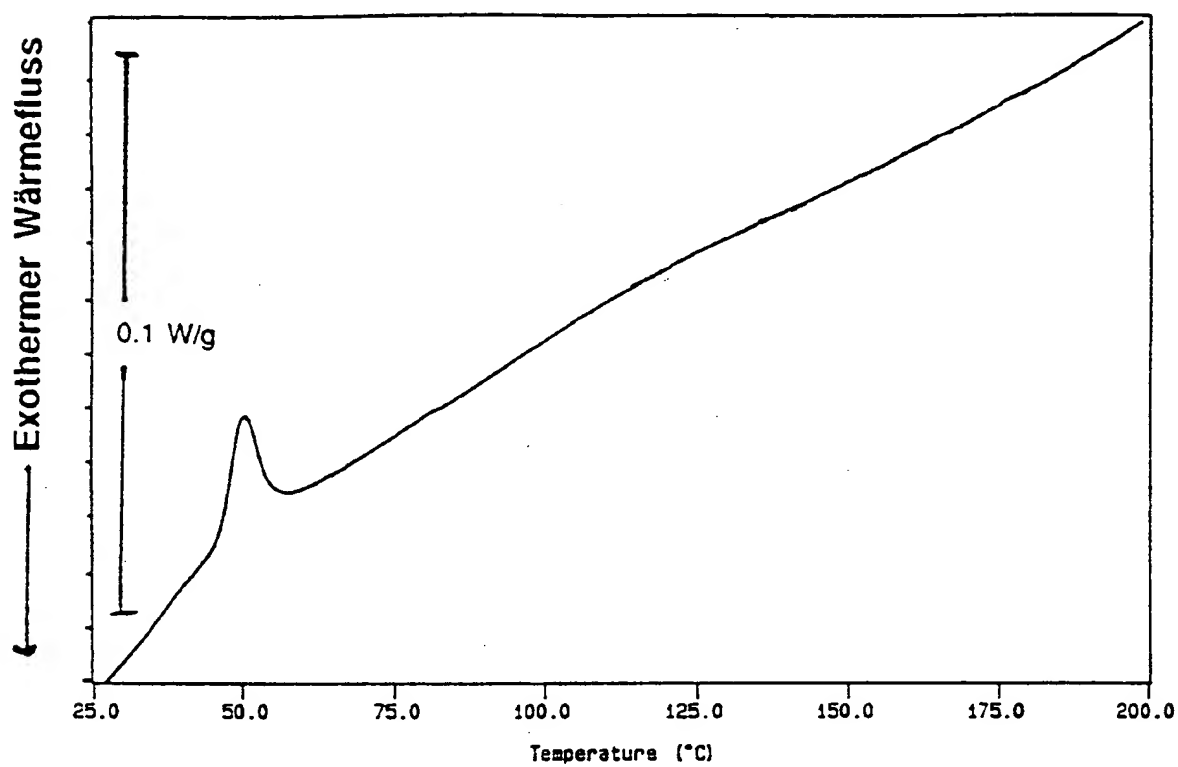
Figur 2

Wärmeflusskalorimetrie Diagramm einer Mischung von nativer Kartoffelstärke und Glycerin. Heizrate 10°C/min.



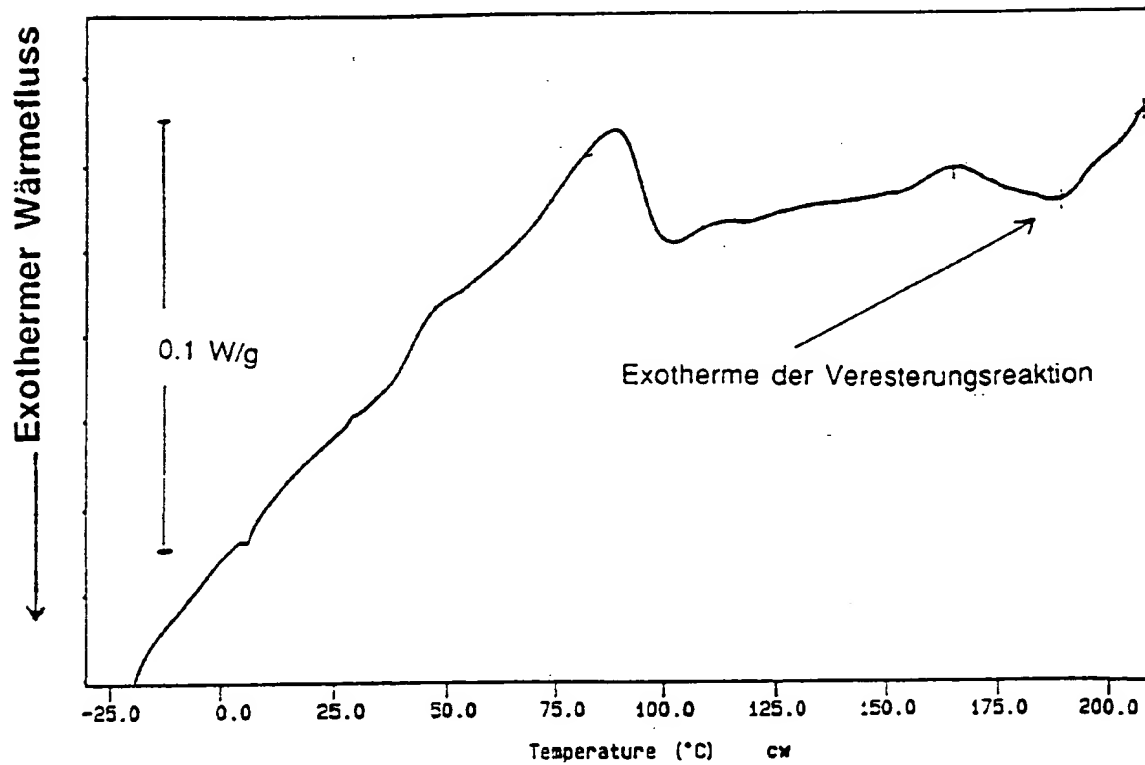
Figur 3

Wärmeflusskalorimetrie Diagramm von thermoplastischer Stärke. Heizrate 10°C/min.



Figur 4

Wärmeflusskalorimetrie Diagramm einer Mischung von thermoplastischer Stärke und einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid Copolymeren. Heizrate 10°C/min



Figur 5

Wärmeflusskalorimetrie Diagramm einer Mischung von nativer Stärke, Glycerin und einem Etylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid Copolymeren. Heizrate 10°C/min

